

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

## 公開特許公報

昭54-14932

⑪Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 109/04

識別記号

⑫日本分類

16 C 33

⑬内整理番号

7118-4H

⑭公開 昭和54年(1979)2月3日

⑮発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑯フェニルヒドラジンの精製方法

和泉市池上町171-26

⑰特 願 昭52-81422

⑯発明者 富田博重

⑯出 願 昭52(1977)7月6日

豊中市宮山町1丁目3番S-10  
5号

⑯発明者 長谷川慎一

⑯出願人 住友化学工業株式会社

枚方市香里ヶ丘8丁目30番地

大阪市東区北浜5丁目15番地

同 植田裕治

⑯代理人 弁理士 木村勝哉 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

フェニルヒドラジンの精製方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 粗フェニルヒドラジンをグリコール酸の存在下で精製することを特徴とするフェニルヒドラジンの精製方法。

(2) アニリンのシアゾ化、還元、加水分解によって得られたフェニルヒドラジン塩をアルカリにより中和し、そのまま分離または水に不溶を有機溶媒で抽出して得られた粗フェニルヒドラジンを、グリコール酸の存在下で精製することを特徴とするフェニルヒドラジンの精製方法。

(3) 粗フェニルヒドラジンをアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物から得られたノ釈以上と加熱処理したのち、グリコール酸の存在下で精製することを特徴とするフェニルヒドラジンの精製方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はフェニルヒドラジンの精製方法に関するもので、更に詳しくは粗フェニルヒドラジンをグリコール酸の存在下で精製することからなるフェニルヒドラジンの精製方法である。

アニリンのシアゾ化、還元、加水分解反応によってフェニルヒドラジン(以下PHDと略称する)を製造する方法は公知であり、一般的には酸により加水分解したあとの生成PHD塩を中和により分離し、次いでアルカリ水により中和して精製したPHDを分離したのち、あるいは精製したPHDを有機溶媒により抽出したのち、水または有機溶媒を回収して目的とするPHDを得るが、あるいは場合によっては更にこれを蒸留してPHDを得ている。

しかしながらこの方法においては、PHD収率を上げ得られたPHDの品質面において必ずしも充分でなく、特に品質面においてはJIS-E8773による酢酸鉄水テストに對して満足な結果が得られないという欠点があり、この改良が強く

思まれていた。

このようをことから本発明者らは上述の欠点を改善すべく検討の結果、粗 PBDの蒸留操作の際にタリコール類を添加し、その存在下に蒸留することによって収率もすぐれ、品質的にも更に上記所要品質<sup>2</sup>テストにおいて十分満足しうる高品質の目的物が得られることを見出し、更にまた本発明者らは、上記公知方法においては生成 PBD塩の脱工程が必須であるため、先に述べた収率、品質面での問題のみならず操作上極めて煩雑であり、かつ高さの効率の問題があることから、既方法から PBD塩の脱工程<sup>3</sup>を省略し、しかも収率、品質的にも PBDを製造、<sup>4</sup>精製する方法について検討の結果、アニリンのシアソ化、還元、加水分解によって得られた PBD塩をアルカリにより中和し、そのまま分離するか、または水に不溶性有機溶媒で抽出して得られた粗 PBD<sup>5</sup>を、タリコール類の存在下に蒸留することにより極めて工業的有利に高品質の PBDが得られることを見出し、本発明を完成す

ぐうのがのぞましい。また粗 PBDに添加するタリコール類の量についても特に限定されないが、通常粗 PBDの量基に付した0.1～5質量%を添加される。

かくして、本発明の方針によれば前述したように従来法に比べて収率、品質面において非常にすぐれた物質が得られるのであり、特に既述<sup>2</sup>の発明においては収率、品質面での効果はもちろん、従来必ずしもとされていた PBD塩の脱工程<sup>3</sup>を行ななくとも、高収率、高品質の PBDが<sup>4</sup>極めて有利に得られるのであって、その工藝的意義は極めて大きい。

すなわち、従来法における生成 PBD塩の脱工程<sup>3</sup>に上る分別操作は、工藝的に極めて煩雑かつ時間と空間を要して不経済であるばかりでなく、PBD塩の一端が伊豆中に溶解するためロス量が大きくなつて PBDのアニリンに対する収率は30～65%にとどまり、更にこれが母は既報として処理するに付有機性 COD値が高いためその使用が困難となり、かつ費用も高くなる。またロスを少く

るに至つた。

すなわち本発明の第1は従来法によつて得られる粗 PBDをタリコール類の存在下に蒸留することにより PBDを精製する方法であり、これによつて従来法に比べて収率、品質ともにすぐれた PBDを得ることができる。また本発明の第2はアニリンのシアソ化、還元、加水分解によって得られた PBD塩を脱工程することなくそのままアルカリにより中和し、これを分離するか、あるいは水に不溶の有機溶媒で抽出して得られた粗 PBD<sup>5</sup>を、タリコール類の存在下に蒸留する方法であり、これによつて脱工程<sup>3</sup>の煩雑な操作を行うことなく有利に高品質の PBDを得ることができる。

本発明に用いられるタリコール類は特に限つたものでないが、例えば工芸的製品として入手も容易であり、かつ PBDとの融点基が適当なものとしてエチレンタリコール、シエチレンタリコール、トリメチレンタリコール、プロピレンタリコール、ナトロメチレンタリコールなどを用う

するため伊豆から PBDを精製するにより回収しようとすれば同時に不純物の回収も行われ PBDの品質は悪くなる等の脱工程に伴う多くの欠点があるが、本発明方法に従えば加水分解反応後の PBD塩を一旦、加熱、分離することなく直接 PBD塩を含む反応液にアルカリを加えて中和し、調節した PBDを分離または水に不溶性有機溶媒により抽出し、然るのち水または有機溶媒を留去して粗 PBDを得、これにタリコール類を添加し、そのまま下に蒸留するものであるから、生成 PBD塩の脱工程へのロスといふことがなくなるためアニリン収率はタリコール類と同上し、かつ伊豆、伊浦、再蒸留等の操作が不要となり、品質の向上と相まって工場の簡略化が可能となるなど従来法の欠点を改良した極めて工芸的有利な方法が選用出来る。

更にまた本発明者らは粗 PBDの蒸留を行つ前に、すなわち粗 PBDをアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物と加熱下接触処理することにより、製品 PBDの着色が更に少くなり、性

とんど無色透明かつ耐熱形状テストにおいて十分に透明なより高品質の PHDを得ることができることを見出した。

すなわち本発明の様子は、粗 PHDをアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれた1種以上と加熱処理したのち、グリコール類の存在下に精製することからなる PHDの精製方法である。

このアルカリ処理において、アルカリ性物質としてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の1種または2種以上であって、砕体または水溶液のいずれでもよく、水溶液の場合はアルカリ1分としてヨーヨーの濃度パーセントの濃度として使うのがよい。また使用するアルカリの量は粗 PHDに対して2~200重量%、操作時間は3分~60分、液触処理温度はのぞましくは0°C~150°C、更にのぞましくは70°C~120°Cである。

以下実施例により本発明を説明する。

但し、例中部は重複部を示す。

は「技術」であった。

#### 比較例1

実施例1で用いたと同一の耐熱形状の悪い PHD 500部のみを環状波板6枚の充てん塔を具備した貯留フラスコに仕込み、減圧下還流比1/5の条件下精製を行ない、板塔留分として10部を分離した。ついで減圧下に並設置の精留を行ない、64部の精製 PHDを得たが、この PHDの耐熱形状は本操作の出来時と変らず、「技術」であった。

#### 実施例2

実施例1で用いたと同一の耐熱形状の悪い PHDを用い、グリコール類の種類および量を変えて、実施例1で示した装置によって同様の操作操作を行ない、第1表に示す結果を得た。

#### 実施例3

特開昭54-14932(3)

アニリンを亜硝酸ソーダによりジアゾ化したのち、亜硫酸ソーダおよび重亜硫酸ソーダ混合液によって還元し、ついで塩酸を作用させて加水分解を行ない、生成した PHD塩酸塩を希硫酸、並過してウェットケーキとして分離し、次にそのウェットケーキを水酸化ナトリウム水溶液で中和することにより遊離の HNO<sub>2</sub>としたのち、トルエンで抽出して PHDを水溶液から回収し、しかしろ過液を除去して粗 PHDを得た。この粗 PHDを通常の蒸留により精製しても JIS-B-8795試験法による耐熱形状は「無理たいし器用」であった。この粗 PHD 500部とエチレングリコール10部を理論段数6段の充てん塔を具備した貯留フラスコに仕込み、減圧下、還流比1/5の条件下精製を行ない、板塔留分として16部を分離した。ついで減圧下に並設置の精留を行ない、477部の精製 PHDを得た。この PHDを JIS-B-8795による耐熱形状テストを行なったところ測定

第 1 表

グリコール名稱	粗 PHD 留出量	グリコール 添加量	留出量	粗 PHD 留出量	耐熱形状
エチレングリコール	500	30	67	460	透明
エチレングリコール	500	15	30	463	ほとんど 透明
エチレングリコール	500	5	12	452	透明
1,2-ブロビレングリコール	500	10	18	481	透明
1,3-ブロビレングリコール	500	10	17	483	透明
ジニチレングリコール	500	10	19	479	ほとんど 透明
1,2-ブチレングリコール	500	10	18	481	ほとんど 透明
2,3-ブチレングリコール	500	10	30	477	透明

#### 実施例3

攪拌器、耐下びん、昇降計、冷却器を備えたとのフタフコリ 20%塩酸 456部とアニリン 13部を仕込み、東京式内筒留を0℃以下に冷却しつつ、耐下びんより、3.6%亜硫酸ナトリウム水溶液 201部を加えてジアゾ化反応を行ない、反応液 750部を得た。ついで別に用意しておいた亜硫酸ナトリウム 189部、重亜硫酸ナトリウム 100部、水 672部よりな

出、ならびに熱湯の留去、分離を行ない、粗 PHD/02部を得た。ついでこの粗 PHDと精留セリヒル高留に付して精製 PHD/01部を得たが、この精製 PHDの酢酸溶液状は「淡褐色」であった。

## 実施例4

から底層に、ジアソ化反応液を30℃以下の温度で注入した。その後30℃に1時間保持した後50℃で搅拌し、更に1時間その温度で保持して、還元反応を行なつた。

次にこの還元液を95℃に昇温して、瓶下びんより3.5モル級部208部を加え、その温度に1時間保持して加水分解反応を行なつた。その後反応液を室温まで冷却して、瓶下びんより4.5モル水酸化ナトリウム356部を加え中和し、ついで400部のトルエンで2回抽出を行ない、過剰 PHDを中和液から回収した。

次に抽出トルエン相は合して減圧下トルエンを留去分離した。かくして留去残として粗 PHD/02部を得た。

この粗 PHDにエチレンタリコール2.2部を加え、精留および留液部に付した結果、酢酸溶液状は「淡褐色」の精製 PHD/02部を得た。

## 比較例2

実施例3と全く同様の方法でジアソ化、還元、加水分解、中和の各反応を経たのち、粗

実施例3と全く同様の方法でジアソ化、還元、加水分解、中和、の各反応を経たのち抽出ならびに抽剤の留去分離を行ない粗 PHD/02部を得た。ついで、この粗 PHDに1.0モル水酸化ナトリウム水溶液3.5部を加えて90℃の温度に加熱保持して1時間処理を行なつたのち室温まで冷却して分離部に移し、上層のPHD相126部を得た。しかる後この PHD相にエチレンタリコール2.2部を加え、精留および留液部に付し精製 PHD/02部を得たが、このPHDの酢酸溶液状は溶液「透明」であり、色調は無色に近くガードナースケールノであった。

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

Laid-Open Publication Date: February 3, 1979

Application No. 52-81422

Filing Date: July 6, 1977

Inventor: S. Hasegawa and H. Tomita

Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

### SPECIFICATION

#### 1. Title of the Invention

PROCESS FOR PURIFICATION OF PHENYLHYDRAZINE

#### 2. Claim

1. A process for purifying phenylhydrazine, which comprises distilling crude phenylhydrazine in the presence of a glycol.

2. A process for purifying phenylhydrazine, which comprises neutralizing a salt of phenylhydrazine, which has been obtained by diazotization of aniline, followed by reduction and hydrolysis, with an alkali, followed by separation or extraction with a water-immiscible organic solvent, and distilling the resultant crude phenylhydrazine in the presence of a glycol.

3. A process for purifying phenylhydrazine, which comprises treating crude phenylhydrazine with at least one of those selected from the hydroxides of alkali metals or the alkaline earth metals while heating, and distilling the resultant crude phenylhydrazine in the presence of a glycol.

#### 3. Detailed Description of the Invention

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

The present invention relates to a process for purification of phenylhydrazine. More particularly, it relates to a process for purifying phenylhydrazine consisting of distilling crude phenylhydrazine in the presence of a glycol.

Production of phenylhydrazine (hereinafter referred to as "PHD") by diazotization of aniline, followed by reduction and hydrolysis is well known. After the hydrolysis with an acid, the resulting acid salt of PHD is usually treated as follows: the salt is separated by filtration and neutralized with an aqueous alkali solution to liberate PHD; the resulting PHD is recovered by separation or extraction with an organic solvent, followed by removal of water or the organic solvent by evaporation; and the recovered PHD is optionally subjected to distillation.

In this process, however, the yield and quality of PHD are not always sufficient. In particular, satisfactory results are not obtainable in the dissolution-in-acetic acid test according to JIS (Japanese Industrial Standard) K 8795 in terms of the quality. Further, there has been a strong desire for an improvement in the yield and quality of PHD.

As the result of the present inventors' studies to overcome the above-described drawbacks, it was found that the presence of a glycol during the distillation of crude PHD is quite effective in providing PHD of high quality, which satisfies the dissolution-in-acetic acid test, with an excellent yield. The above-described known method unavoidably requires filtration of the generated PHD salt, raising problems in the operation as well as the yield and the quality. Also, a problem arises in treating filtrate.

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351  
Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

Therefore, the present inventors studied a method for producing and purifying PED having advantageous yield and quality where filtration of PED salt is omitted from the method. As a result, it was found that by neutralizing PHD salt, which has been obtained by diazotization of aniline, followed by reduction and hydrolysis with an alkali, and subjecting the resulting PED salt to separation or extraction with a water-immiscible organic solvent to recover a crude PHD solution, which is then distilled in the presence of a glycol, thereby obtaining PED having considerably industrially advantageously high quality. The present invention was thus completed.

According to a first aspect of the present invention, a process is provided for purifying phenylhydrazine, which comprises distilling crude phenylhydrazine in the presence of a glycol. With this method, PED having higher yield and quality can be obtained, compared to conventional methods. According to a second aspect of the present invention, a process is provided for purifying phenylhydrazine, which comprises neutralizing a salt of phenylhydrazine, which has been obtained by diazotization of aniline, followed by reduction and hydrolysis, with an alkali, followed by separation or extraction with a water-immiscible organic solvent, and distilling the resultant crude phenylhydrazine in the presence of a glycol. With this method, high-quality PED can be advantageously obtained without a troublesome filtration operation and the like.

The glycol to be used in the present invention is not particularly limited, but preferred are those which are easily available as a industrial product and whose boiling point is properly distinct from that of PHD. Examples of such a glycol include ethylene glycol, diethylene glycol,

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

trimethylene glycol, propylene glycol, tetramethylene glycol, etc. The amount of the glycol added to crude PHD is not particularly limited and is usually from 0.1 to 5% by weight based on the weight of crude PHD.

Thus, the method of the present invention has a considerably excellent effect in the yield and quality, compared to conventional methods as described above. Particularly, in the second aspect of the present invention, in addition to the effect in the yield and quality, high-yield and high-quality PED can be considerably advantageously obtained without filtration of PED salt, which is indispensable in conventional methods. The industrial meaning of the present invention is considerably significant.

In conventional methods, generated PHD salt is separated by cooling and filtration. However, cooling and filtering require an industrially troublesome operation and take a long time, and is wasteful. In addition, a part of the PHD salt is dissolved in filtrate so that the loss amount lost is considerable. Therefore, the yield of PHD relative to aniline is as low as 80-85%. Since the filtrate has a high organic COD value, it is difficult to treat the filtrate and its cost is high. If PHD is recovered from the filtrate by extraction or the like in order to reduce the loss, various impurities are simultaneously recovered such that the quality of the PHD salt is deteriorated. Thus, there are various drawbacks with filtration. According to the present invention, PHD salt after a hydrolysis reaction is neutralized by adding an alkali directly into a reaction solution containing the PHD salt to liberate PHD, and the liberated PHD is separated as a solution or extracted with a water-immiscible organic solvent. Subsequently, water or

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

the organic solvent is removed by evaporation to obtain crude PED. A glycol is added to the crude PHD, followed by distillation in the presence of the glycol. The loss of the PHD salt into the filtrate can be avoided, and the yield of PHD relative to aniline is highly improved to 94 to 95%. In addition, cooling, filtration, redissolution, and the like are unnecessary. Thus, a considerably industrially advantageous method can be realized, which overcomes conventional drawbacks, i.e., provides improved quality, simplified steps and the like.

The present inventors also found that by treating crude PHD by contact with an alkali metal or alkaline earth metal hydroxide while heating prior to distillation of the crude PED, the coloration of PHD products is reduced, thereby obtaining higher-quality PED which is substantially colorless and transparent, and sufficiently transparent in the dissolution-in-acetic acid test.

According to a third aspect of the present invention, a process is provided for purifying phenylhydrazine, which comprises treating crude phenylhydrazine with at least one of those selected from hydroxides of alkali metals or alkaline earth metals while heating, and distilling the resultant crude phenylhydrazine in the presence of a glycol.

In the alkali treatment, one or more alkali metal or alkaline earth metal hydroxides may be used in the form of a solid or an aqueous solution. In case of the aqueous solution, the concentration of the alkali may be from about 2 to 50% by weight. The amount of the alkali is from 2 to 200% by weight relative to the weight of crude PHD. The contact time is 5 min to 60 min. The contact treatment

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

temperature is desirably 40°C to 150°C, and more desirably 70°C to 120°C.

The present invention will be described by way of examples. In the following examples, parts are by weight.

## EXAMPLE 1

Aniline was diazotized with sodium nitrite, reduced with a mixed solution containing sodium sulfite and sodium bisulfite and hydrolyzed with hydrochloric acid. The resulting PHD hydrochloride was cooled and separated as a wet cake by filtration. The wet cake was neutralized with an aqueous sodium hydroxide solution to liberate PHD, and the PHD was recovered from the aqueous solution by extraction with toluene. Thereafter, the solvent was removed by evaporation to obtain crude PHD. When the crude PHD was purified by the usual distillation, the quality of the purified product was only of such a degree that the dissolution-in-acetic acid test according to JIS K 8795 showed a turbidity grade of "slightly turbid to turbid". The crude PHD (500 parts) and 10 parts of ethylene glycol were charged in a distilling flask equipped with a packed tower having 6 theoretical plates and rectified under reduced pressure at a reflux ratio of 15 to obtain 16 parts of the top fraction. Thereafter, the residual liquid in the flask was subjected to simple distillation under reduced pressure to obtain 487 parts of purified PHD. This PHD showed a turbidity grade of "clear" in the dissolution-in-acetic acid test according to JIS K 8795.

## COMPARATIVE EXAMPLE 1

The crude PHD (500 parts) having a poor dissolution-in-acetic acid as used in Example 1 was charged in a distilling flask equipped with a packed tower having 6

**SHUSAKU YAMAMOTO****Your Ref.: CD01351****Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932**

theoretical plates and rectified under reduced pressure at a reflux ratio of 15 to separate 10 parts of the top fraction. Thereafter, the residual liquid in the flask was subjected to simple distillation under reduced pressure to obtain 484 parts of purified PHD. The purified PHD showed the same turbidity grade of "slightly turbid" as before the above treatment, as examined for the turbidity of its acetic acid solution.

**EXAMPLE 2**

Using the crude PHD having a poor dissolution-in-acetic acid as used in Example 1 and varying the kinds and amounts of glycols, the same procedures as in Example 1 were carried out. The results obtained are shown in Table 1.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

TABLE 1

Name of glycol	Amount charged crude PHD	Amount of glycol added	Amount of fraction in rectification	Yield of purified PED	Turbidity of acetic acid solution
Ethylene glycol	500 (parts)	30 (parts)	41 (parts)	480 (parts)	Clear
Ethylene glycol	500	15	20	483	Clear
Ethylene glycol	500	5	12	482	Almost clear
1,2-propylene glycol	500	10	18	481	Clear
1,3-propylene glycol	500	10	17	483	Clear
Diethylene glycol	500	10	19	479	Almost clear
1,2-butylen glycol	500	10	18	481	Almost clear
2,3-butylen glycol	500	10	20	477	Clear

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932

EXAMPLE 3

In a 1 liter flask equipped with a stirrer, a dropping bottle, a thermometer and a condenser, 456 parts of 20% hydrochloric acid and 93 parts of aniline were charged. Diazotization was carried out with addition of 201 parts of 36% aqueous sodium nitrite solution from the dropping bottle, during which the content of the flask was cooled to 0°C or less with a freezing agent. Thus, 750 parts of the reaction solution was obtained. The solution was then poured, at 30°C or less, into a separately prepared mixed solution comprising 189 parts of sodium sulfite, 104 parts of sodium bisulfite and 672 parts of water. The mixture was kept at 30°C for 1 hour, and thereafter elevated to 85°C and kept at the same temperature for 1 hour, during which reduction was carried out.

The reduction solution was elevated to 95°C, and 208 parts of 35% hydrochloric acid was added thereto from a dropping bottle. The solution was kept at the same temperature for 2 hours, during which hydrolysis was carried out. Thereafter, the reaction mixture was cooled to room temperature, neutralized by adding 356 parts of 45% sodium hydroxide from a dropping bottle and extracted twice with 400 parts of toluene. Thus, the liberated PHD was recovered from the neutralized solution.

The separated toluene layers were combined and freed from toluene by evaporation under reduced pressure. Thus, 107 parts of crude PHD was obtained as the residue.

This crude PHD was mixed with 2.2 parts of ethylene glycol and subjected to rectification and simple distillation to obtain 102 parts of purified PHD. The

**SHUSAKU YAMAMOTO****Your Ref.: CD01351****Japanese Laid-Open Publication No. 54-14932**

purified PHD showed a turbidity grade of "clear", as examined for the turbidity of its acetic acid solution.

**COMPARATIVE EXAMPLE 2**

In the same manner as in Example 3, reactions (i.e. diazotization, reduction, hydrolysis and neutralization), extraction, removal of the extracting solvent and separation were carried out to obtain 108 parts of crude PHD. Thereafter, the crude PHD was subjected to rectification and simple distillation to obtain 101 parts of purified PHD. The purified PHD showed a turbidity grade of "turbid", as examined for the turbidity of its acetic acid solution.

**EXAMPLE 4**

In the same manner as in Example 3, reactions (i.e. diazotization, reduction, hydrolysis and neutralization), extraction, removal of the extracting solvent and separation were carried out to obtain 110 parts of crude PHD. This crude PHD was mixed with 33 parts of 10% aqueous sodium hydroxide solution, heated to 90°C, kept at 90°C with stirring for 1 hour, cooled to room temperature and transferred to a separating funnel. Thus, 128 parts of PHD was obtained as an upper layer. Thereafter, this PHD layer was mixed with 2.2 parts of ethylene glycol and subjected to rectification and simple distillation to obtain 102 parts of purified PHD. The purified PHD showed a turbidity grade of "clear", as examined for the turbidity of its acetic acid solution, and it was almost colorless and displayed a Gardner Scale No. 1.